

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-36776

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 63/22識別記号 庁内整理番号
6537-4 J

⑭ 公告 昭和61年(1986)8月20日

発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 ポリエステルの連続的製造法

⑮ 特 願 昭54-35394

⑯ 公 開 昭55-127430

⑰ 出 願 昭54(1979)3月26日

⑱ 昭55(1980)10月2日

⑲ 発 明 者	松 沢 勝 人	東京都世田谷区瀬田五丁目9番24号
⑲ 発 明 者	時 山 安 弘	岡崎市日名南町7番地
⑲ 発 明 者	泉 谷 利 弘	岡崎市管生町深沢21-1
⑲ 出 願 人	三菱化成工業株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑲ 出 願 人	日本エステル株式会社	岡崎市日名北町4番地1
⑲ 代 理 人	弁理士 長谷川 一	外1名
審 査 官	佐 藤 勉	

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿って膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法。

2 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

3 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシブチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

4 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート低重合体の固有粘度が0.4以下である方法。

5 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、濡壁塔の上部及び下部における重合可能な液

状物の温度差が少なくとも3℃である方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの連続的製造法に関するものである。

詳しくはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を、攪拌機構またはこれに類する機構を装備しない、いわゆる濡壁塔を用いて連続的に重合する方法に関するものである。

エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のアルキレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルは繊維、成形品として広汎な用途を有する代表的なポリエステルである。

このようなポリエステルは通常、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換反応させてビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を得、しかる後にエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールを脱離せしめる重縮合反応によつて用途に応じた固有粘度になるまで重縮合することにより製造される。テレフタル酸とエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオール以外に第三成分が用いられる場合があるが、これはポリエステルの繊維製品としての染色性、吸湿性、防炎性等の改良、成形品としての成形性、結晶性等の改良のためである。従つて、このような第三成

3

分はポリエステル本来の性質を損わない範囲で
使用することが必要であり、このためにはポリ
エステル中のエチレンテレフタレート単位またはブ
チレンテレフタレート単位が80モル%より少な
くならない範囲で使用することが好ましい。

周知のように重縮合反応は触媒の存在下、ポリ
エステルの融点以上の温度で実施される。そして
重縮合反応は平衡反応なので、生成するグリコ
ール成分を速かに反応系外に除去することが重要
である。この目的のため、減圧下で反応物を強力
に攪拌し重縮合するのが通常である。重縮合反
応は工業的には回分式、連続式のいずれでも実
施されているが、特殊品の生産、小規模生産に
は回分式が用いられ、大規模生産には連続式が
用いられる。連続式は得られるポリエステルの
品質面、コスト面から極めて有利である。連続
重縮合反応装置としては横型攪拌反応装置が広
く世界的に用いられている。横型攪拌反応装置
は回分式に用いられる縦型攪拌槽に比し気液接
触面を増せるため重縮合時間が少なくて済むと
いわれているが、それでも所定の重合度にまで
重縮合するには1~2時間要するのが普通であ
る。しかし、重縮合反応は高温で行なわれるた
め副反応による異物生成が多く、このため反応
時間は可能な限り短くすることが好ましい。これ
を解決するために攪拌機構の構造に種々の工夫
がなされているが、必ずしも満足する結果は得
られていない。一方、近時次のような縦型攪
拌装置を用いた重縮合法が注目されている。す
なわち、反応液を重力により壁面上を流下さ
せ、反応液の表面更新を壁面に沿って摺動もし
くは壁面との小さな間隙において移動する攪
拌翼で行ないながら重縮合する方法である。こ
の方法において、反応液は攪拌翼により壁面上
に塗布され薄膜を形成するため、グリコール成
分の脱離が速に行なわれる。その結果、所定の
重合度のものを数分~30分程度の短時間の重
縮合で得ることができる。しかし、この方法にも
次の欠点がある。その一つは、攪拌による発熱
が大でとくに壁面に近い攪拌翼先端部では局
所的に温度が上昇し、製品であるポリエステ
ルの品質に悪影響を与えることである。他の一
つは、攪拌により生じた反応液飛沫が攪拌軸、
反応釜の上部等に付着したまま長時間反応系
にとどまり、これがポリエステルの品質に悪
影響を与える異物に成長した後、製

4

品となるポリエステル中に落下混入すること
である。製品ポリエステルとして色調が良好な
ことは重要なことであるが、異物が含有されて
いないことも重要なことである、というのも、
異物はフィルターの目詰りをはやめ操業性を低
下させたり、延伸時の単糸切れを多発せしめる
からである。また、フィルム製造時にはフィッ
シュアイ生成の原因となるからである。勿論、
前記のような異物の混入は縦型攪拌反応装置を
頻繁に洗浄することにより回避できるが、これ
によりこの重縮合法の利点の一つである生産性
の高さを著しく犠牲にしなければならない。勿
論、上記したような問題は縦型攪拌反応装置に
限られるものではなく、攪拌機構を有する反応
装置においては避け難い問題である。

他方、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート
またはその低重合体を攪拌機構を装備しない縦
型反応装置いわゆる濡壁塔に供給し、これを壁
面に沿って流下させ減圧下重縮合させる方法が
知られている。(米国特許第3192184号、特公
昭48-17558号)このような方法においては攪
拌機構がないので前記したような問題は生じな
いと推定される。更に、この方法は攪拌に要す
るエネルギーが当然のことながら不要なので、
この面でも有利な方法といえる。しかしながら、
この方法においては副生するグリコール成分と
ともに排気系へ留出する低重合体の量が比較
的多いことに問題がある。低重合体の排気系へ
の留出は原料原単位を増加させポリエステルの
収率低下をもたらすのみならず、排気系の閉
塞を惹起し安定な連続運転を困難にさせる。更
に、グリコール成分を再使用するための蒸留等
の精製工程における負荷を大きくする。

本発明者らは前記問題を解決するために鋭意
研究したところ、特定の重縮合温度条件を採
用しかつ濡壁塔内を減圧下にするための真空吸
引を濡壁の下部より行なえばよいことを見出し、
本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところはビス
ヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその
低重合体を主成分とする重合可能な液状物を
濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿って膜状に
流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連
続的製造法において、前記重合可能な液状物の
温度をその流下

5

にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体（以下これらを総称して原料ポリエステルという）を主成分とする重合可能な液状物を原料として使用する。原料ポリエステルとしては具体的には例えばビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスヒドロキシブチルテレフタレートあるいはこれらの低重合体が挙げられる。本発明方法をとくに有利に実施するには、低重合体の固有粘度は0.4以下、とくに0.2以下、最適には0.15以下であることが好ましい。なお、本発明において固有粘度とは、常法に従つてフェノールと四塩化エタンとの混合溶媒（重量比1：1）にポリエステルを溶解し、20°Cで測定して求めたものである。原料ポリエステルは周知の方法に従つて製造することができ、例えばテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換させ、必要に応じ公知の方法により重縮合することにより製造できる。前記成分以外に例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール；イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸等の多価カルボン酸を共重合成分として使用できるが、これらの成分は原料ポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位の含有量が80モル%より低くないように使用することが好ましい。

前記の原料ポリエステルを主成分とする重合可能な物は、原料ポリエステルの構成成分または重合度によつても異なるが、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通250°C以上、とくに260°C以上で、ブチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通220°C以上とくに230°C以上で熔融し液状に保持される。勿論、重合可能な液状物中には周知の重縮合触媒、添加剤例えば酸化チタン等が含有されていてもよい。

本発明方法においては、前記したような原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物を、

6

濡壁塔に常法に従つて供給して重縮合を行なう。濡壁塔に供給された重合可能な液状物は壁面上に沿つて膜状に流下させられる。濡壁塔内は減圧下に保持されているので流下とともに重合可能な液状物の重縮合が進行する。濡壁塔の構造は特殊なものである必要はないが、濡壁塔内を減圧にするための真空吸引口が下部とくに塔底に設置されたものであることが必要である。この条件を満足する限り、蒸留、ガス吸収等の操作に使用される濡壁塔あるいは前記したポリエステルの重縮合に用いられる攪拌機構を有しない縦型反応装置等がいずれも使用できる。なお、減圧度は周知の重縮合法の場合と同様で通常200mmHg以下、とくに100mmHg以下である。

更に、本発明方法においては、壁面上に沿つて膜状に流下する重合可能な液状物の温度を、その流下とともに段階的に低下させることが必要である。重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させる方法としては、副生するグリコール成分の蒸発による温度降下を利用する方法、濡壁塔のジャケット温度を塔頂から塔底に向けて低くする方法、例えばジャケットを垂直方向に複数個に分割し、供給する加熱媒体の温度を塔底にいくに従い低くする方法等が挙げられる。このような方法において温度は通常連続的に低下する。流下する液状物の温度降下、換言すれば濡壁塔内における液状物の最高温度と最低温度の差すなわち原料ポリエステルと製品ポリエステルの温度差は普通3°C以上とくに5°C以上あれば十分である。勿論、濡壁塔の塔底における液状物すなわち製品ポリエステルの温度は製品ポリエステルの融点以上の温度、好ましくは融点より5°C高い温度から融点より30°C高い温度までの範囲にあることが必要である。なお、重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させることにより予想される反応速度の低下は本発明方法の場合ほとんどない。

以上の条件を満足する方法で重縮合を行なえば、副生するグリコール成分に同伴される低重合体を少なくすることができる。

以下、本発明方法を図面に従つて説明する。第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。まず、原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物は原料ポリエステル供給管2より分配供給部3は供給される。分配された液状

物は濡壁管 1 の壁面上に沿って膜状に流下する。なお、図の場合、濡壁管を複数個備えた多管式濡壁塔である。濡壁塔の減圧は塔底に設置された真空吸引口 4 より行なわれる。図において壁面上に沿って流下する液状物の温度は 3 つのジャケット 7, 8 及び 9 により塔底にいくに従い低下させられる。ジャケットの温度は管 10, 11 及び 12 より供給され排出される加熱媒体により調整される。勿論、副生したグリコール成分は真空吸引口 4 より留去される。このようにして得られた製品ポリエステルはギヤポンプ 5 を経て排出管 6 より排出される。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1～2 および比較例 1～2

内径 150mm、長さ 6000mm の濡壁管を有する単管濡壁塔を用いて重縮合を行なった。なお、ジャケ

*ツトは濡壁管の上半分と下半分とを異なつた温度で加熱できるように 2 段に構成されている。

この単管濡壁塔に表 1 に示す固有粘度の原料ポリエステル（ビスヒドロキシエチルテレフタレートの低重合体で、三酸化アンチモンをテレフタル酸 1 モルに対し 2×10^{-4} モル含有する）を表 1 に示す温度及び 20kg/hr の速度で供給し重縮合を行なった。ジャケットの上部は表 1 に示す温度に保持し、ジャケットの下部は排出される生成ポリエステルの温度が表 1 に示されるような温度になるよう表 1 に示す温度に保持した。また、濡壁塔内の真空吸引口及び濡壁塔内の減圧度は表 1 のように設定した。

このようにして表 1 に示す固有粘度のポリエステルが得られた。重縮合中に留出したエチレングリコール中に含有される低重合体の含有量は表 1 に示す通りであつた。

表

1

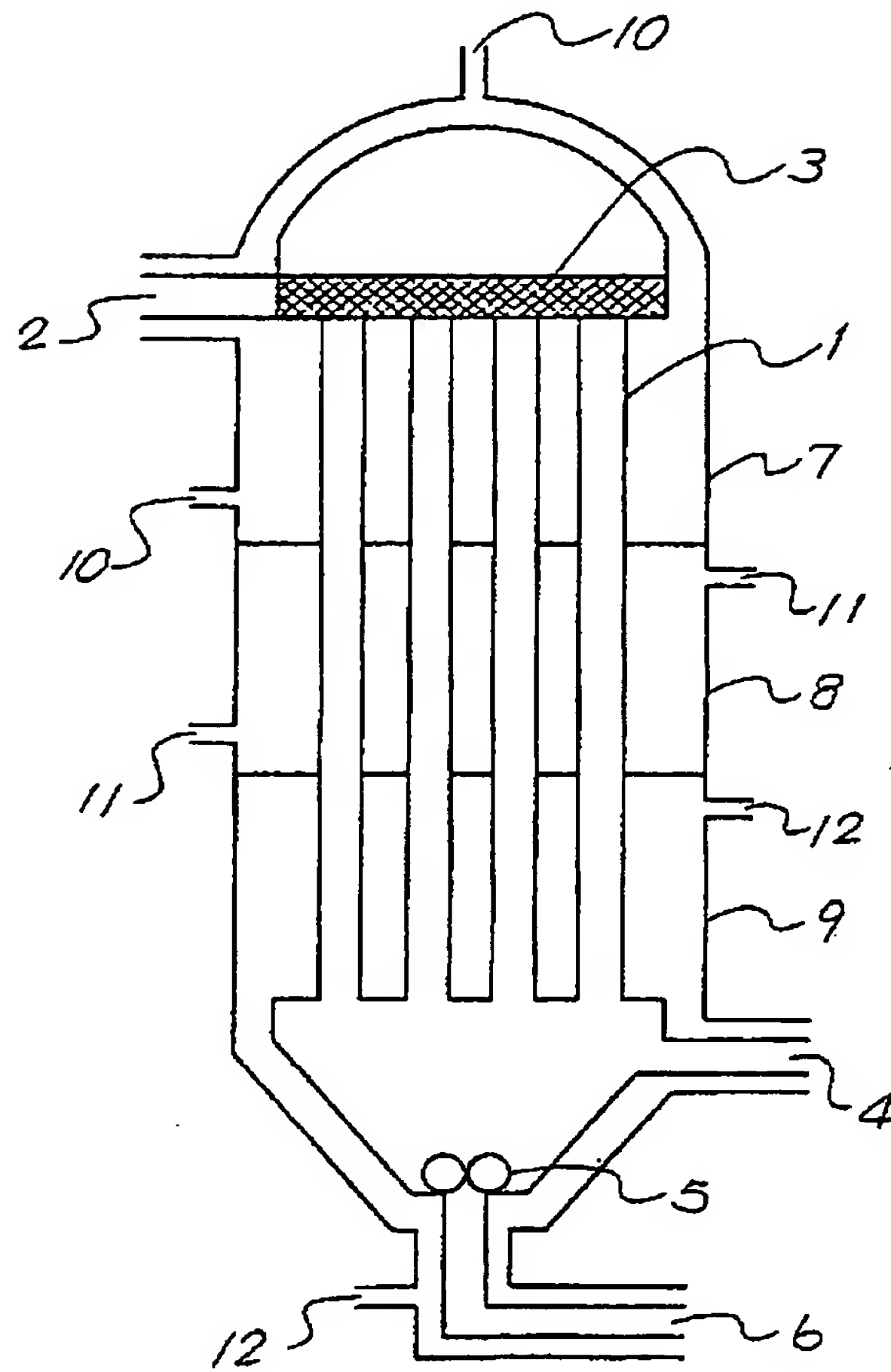
	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2
原料ポリエステルの固有粘度	0.15	0.15	0.06	0.06
原料ポリエステルの供給時の温度 (°C)	290	290	280	280
上部ジャケット温度 (°C)	290	290	280	280
生成ポリエステルの排出時の温度 (°C)	275	275	277	288
下部ジャケット温度 (°C)	276	276	280	290
生成ポリエステルの固有粘度	0.54	0.54	0.20	0.21
真空吸引口の濡壁塔内における位置	塔 底	塔 頂	塔 底	塔 底
減 圧 度 (mmHg)	5	5	20	20
留出エチレングリコール 1 kg 中の低重合体含有量 (テレフタル酸としてのモル数)	5×10^{-3}	11×10^{-3}	20×10^{-3}	47×10^{-3}

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。図中、1 は濡壁管、2 は原料ポリエステル供給管、3 は原料ポリエステル分配供給部、4 は真空吸引口（排気口）、5 は製品ポリエ

ステル排出用ギヤポンプ、6 は製品ポリエステル排出管、7, 8 及び 9 は加熱用ジャケット、10, 11 及び 12 は夫々のジャケットの加熱媒体の供給管及び排出管である。

第 1 図



文献14

1. 特許1369651

出願番号	(S54-035394)	出願日	(1979.03.26)	公開番号	(S55-127430)	公開日	(1980.10.02)
公告番号	(S61-036776)	公告日	(1986.08.20)	登録番号	(1369651)	登録日	(1987.03.25)
審判番号	()	請求日	()				
最終処分	(登録 処分日 1987.03.25)						
変更先出願	()						

Copyright(C); 2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

特許公報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公昭 6 1 - 3 6 7 7 6

(24) (44) 公告日 昭和61年 (1986) 8月20日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	63/22			

請求項の数 1 (全 0 頁)

(21) 出願番号	特願昭54-35394	(71) 出願人	999999999 三菱化学株式会社 *
(22) 出願日	昭和54年 (1979) 3月26日	(71) 出願人	999999999 日本エステル株式会社 *
(65) 公開番号	特開昭55-127430	(72) 発明者	松沢 勝人 *
(43) 公開日	昭和55年 (1980) 10月2日	(72) 発明者	時山 安弘 *
		(72) 発明者	泉谷 利弘 *

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの連続的製造法

【特許請求の範囲】

1 ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿って膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステル連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法。

2 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

3 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシブチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

4 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート低重合体の固有粘度が0.4以下である方法。

5 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、濡壁塔の上部及び下部における重合可能な液

状物の温度差が少なくとも3℃である方法。

20 【発明の詳細な説明】

本発明はポリエステルの連続的製造法に関するものである。

詳しくはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を、攪拌機構またはこれに類する機構を装備しない、いわゆる濡壁塔を用いて連続的に重合する方法に関するものである。

エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のアルキレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルは繊維、成形品として広汎な用途を有する代表的なポリエステルである。

30 このようなポリエステルは通常、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換反応させてビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を得、しかる後にエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールを脱離せしめる重縮合反応により用途に応じた固有粘度になるまで重縮合することにより製造される。テレフタル酸とエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオール以外に
40 第三成分が用いられる場合があるが、これはポリエステルの繊維製品としての染色性、吸湿性、防炎性等の改良、成形品としての成形性、結晶性等の改良のためである。従つて、このような第三成

分はポリエステル本来の性質を損わない範囲で
使用することが必要であり、このためにはポリエ
ステル中のエチレンテレフタレート単位またはブ
チレンテレフタレート単位が80モル%より少なく
ならない範囲で使用する事が好ましい。

周知のように重縮合反応は触媒の存在下、ポリ
エステルの融点以上の温度で実施される。そして
重縮合反応は平衡反応なので、生成するグリコー
ル成分を速かに反応系外に除去することが重要で
ある。この目的のため、減圧下で反応物を強力に
攪拌し重縮合するのが通常である。重縮合反応は
工業的には回分式、連続式のいずれでも実施され
ているが、特殊品の生産、小規模生産には回分式
が用いられ、大規模生産には連続式が用いられ
る。連続式は得られるポリエステルの品質面、コ
スト面から極めて有利である。連続重縮合反応装
置としては横型攪拌反応装置が広く世界的に用い
られている。横型攪拌反応装置は回分式に用いら
れる縦型攪拌槽に比し気液接触面を増せるため重
縮合時間が少なくて済むといわれているが、それ
でも所定の重合度に至るまで重縮合するには1~2時
間要するのが普通である。しかし、重縮合反応は
高温で行なわれるため副反応による異物生成が多
く、このため反応時間は可能な限り短くすること
が好ましい。これを解決するために攪拌機構の構
造に種々の工夫がなされているが、必ずしも満足
する結果は得られていない。一方、近時次のよう
な縦型攪拌装置を用いた重縮合法が注目されてい
る。すなわち、反応液を重力により壁面上を流下
させ、反応液の表面更新を壁面に沿って摺動もし
しくは壁面との小さな間隙において移動する攪拌翼
で行ないながら重縮合する方法である。この方法
において、反応液は攪拌翼により壁面上に塗布さ
れ薄膜を形成するため、グリコール成分の脱離が
速に行なわれる。その結果、所定の重合度のもの
を数分~30分程度の短時間の重縮合で得ることが
できる。しかし、この方法にも次の欠点がある。
その一つは、攪拌による発熱が大でとくに壁
面に近い攪拌翼先端部では局部的に温度が上昇
し、製品であるポリエステルの品質に悪影響を与
えることである。他の一つは、攪拌により生じた
反応液飛沫が攪拌軸、反応釜の上部等に付着した
まま長時間反応系にとどまり、これがポリエステ
ルの品質に悪影響を与える異物に成長した後、製

品となるポリエステル中に落下混入することであ
る。製品ポリエステルとして色調が良好なことは
重要なことであるが、異物が含有されていないこ
とも重要なことである、というのも、異物はフィ
ルターの目詰りをはやめ操業性を低下させたり、
延伸時の単糸切れを多発せしめるからである。ま
た、フィルム製造時にはフイツシュアイ生成の原
因となるからである。勿論、前記のような異物の
混入は縦型攪拌反応装置を頻繁に洗浄することに
より回避できるが、これによりこの重縮合法の利
点の一つである生産性の高さを著しく犠牲にしな
なければならない。勿論、上記したような問題は縦
型攪拌反応装置に限られるものではなく、攪拌機
構を有する反応装置においては避け難い問題であ
る。

10

20

30

40

他方、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート
またはその低重合体を攪拌機構を装備しない縦型
反応装置いわゆる濡壁塔に供給し、これを壁面に
沿って流下させ減圧下重縮合させる方法が知られ
ている。(米国特許第3192184号、特公昭48-
17558号)このような方法においては攪拌機構が
ないので前記したような問題は生じないと推定さ
れる。更に、この方法は攪拌に要するエネルギー
が当然のことながら不要なので、この面でも有利
な方法といえる。しかしながら、この方法におい
ては副生するグリコール成分とともに排気系へ留
出する低重合体の量が比較的多いことに問題があ
る。低重合体の排気系への留出は原料原単位を増
加させポリエステルの収率低下をもたらすのみな
らず、排気系の閉塞を惹起し安定な連続運転を困
難にさせる。更に、グリコール成分を再使用する
ための蒸留等の精製工程における負荷を大きくす
る。

本発明者らは前記問題を解決するために鋭意研
究したところ、特定の重縮合温度条件を採用しか
つ濡壁塔内を減圧下にするための真空吸引を濡壁
の下部より行なえばよいことを見出し、本発明に
到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところはビスヒ
ドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重
合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に
供給し、これを壁面上に沿って膜状に流下させて
減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法に
おいて、前記重合可能な液状物の温度をその流下

にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステル連続的製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体（以下これらを総称して原料ポリエステルという）を主成分とする重合可能な液状物を原料として使用する。原料ポリエステルとしては具体的には例えばビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスヒドロキシブチルテレフタレートあるいはこれらの低重合体が挙げられる。本発明方法をとくに有利に実施するには、低重合体の固有粘度は0.4以下、とくに0.2以下、最適には0.15以下であることが好ましい。なお、本発明において固有粘度とは、常法に従つてフェノールと四塩化エタンとの混合溶媒（重量比1：1）にポリエステルの溶解し、20℃で測定して求めたものである。原料ポリエステルは周知の方法に従つて製造することができ、例えばテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換させ、必要に応じ公知の方法により重縮合することにより製造できる。前記成分以外に例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール；イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリツト酸等の多価カルボン酸を共重合成分として使用できるが、これらの成分は原料ポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位の含有量が80モル%より低くならないように使用することが好ましい。

前記の原料ポリエステルの主成分とする重合可能な物は、原料ポリエステルの構成成分または重合度によつても異なるが、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通250℃以上、とくに260℃以上で、ブチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通220℃以上とくに230℃以上で熔融し液状に保持される。勿論、重合可能な液状物中には周知の重縮合触媒、添加剤例えば酸化チタン等が含有されていてもよい。

本発明方法においては、前記したような原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物を、

濡壁塔に常法に従つて供給して重縮合を行なう。濡壁塔に供給された重合可能な液状物は壁面上に沿つて膜状に流下させられる。濡壁塔内は減圧下に保持されているので流下とともに重合可能な液状物の重縮合が進行する。濡壁塔の構造は特殊なものである必要はないが、濡壁塔内を減圧にするための真空吸引口が下部とくに塔底に設置されたものであることが必要である。この条件を満足する限り、蒸留、ガス吸収等の操作に使用される濡壁塔あるいは前記したポリエステルの重縮合に用いられる攪拌機構を有しない縦型反応装置等がいずれも使用できる。なお、減圧度は周知の重縮合法の場合と同様で通常200mmHg以下、とくに100mmHg以下である。

更に、本発明方法においては、壁面上に沿つて膜状に流下する重合可能な液状物の温度を、その流下とともに段階的に低下させることが必要である。重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させる方法としては、副生するグリコール成分の蒸発による温度降下を利用する方法、濡壁塔のジャケット温度を塔頂から塔底に向けて低くする方法、例えばジャケットを垂直方向に複数個に分割し、供給する加熱媒体の温度を塔底にいくに従い低くする方法等が挙げられる。このような方法において温度は通常連続的に低下する。流下する液状物の温度降下、換言すれば濡壁塔内における液状物の最高温度と最低温度の差すなわち原料ポリエステルと製品ポリエステルの温度差は普通3℃以上とくに5℃以上あれば十分である。勿論、濡壁塔の塔底における液状物すなわち製品ポリエステルの温度は製品ポリエステルの融点以上の温度、好ましくは融点より5℃高い温度から融点より30℃高い温度までの範囲にあることが必要である。なお、重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させることにより予想される反応速度の低下は本発明方法の場合ほとんどない。

以上の条件を満足する方法で重縮合を行なえば、副生するグリコール成分に同伴される低重合体を少なくすることができる。

以下、本発明方法を図面に従つて説明する。第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。まず、原料ポリエステルの主成分とする重合可能な液状物は原料ポリエステル供給管2より分配供給部3は供給される。分配された液状

物は濡壁管 1 の壁面上に沿って膜状に流下する。なお、図の場合、濡壁管を複数個備えた多管式濡壁塔である。濡壁塔の減圧は塔底に設置された真空吸引口 4 より行なわれる。図において壁面上に沿って流下する液状物の温度は 3 つのジャケット 7, 8 及び 9 により塔底にいくに従い低下させられる。ジャケットの温度は管 10, 11 及び 12 より供給され排出される加熱媒体により調整される。勿論、副生したグリコール成分は真空吸引口 4 より留去される。このようにして得られた製品ポリエステルはギヤポンプ 5 を経て排出管 6 より排出される。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 2

内径 150mm、長さ 6000mm の濡壁管を有する単管濡壁塔を用いて重縮合を行なった。なお、ジャケット

【図面の簡単な説明】

第 1 図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。図中、1 は濡壁管、2 は原料ポリエステル供給管、3 は原料ポリエステル分配供給部、4 は真空吸引口（排気口）、5 は製品ポリエ

ステルは濡壁管の上半分と下半分とを異なつた温度で加熱できるように 2 段に構成されている。

この単管濡壁塔に表 1 に示す固有粘度の原料ポリエステル（ビスヒドロキシエチルテレフタレートの低重合体で、三酸化アンチモンをテレフタル酸 1 モルに対し 2×10^{-4} モル含有する）を表 1 に示す温度及び 20Kg/hr の速度で供給し重縮合を行なった。ジャケットの上部は表 1 に示す温度に保持し、ジャケットの下部は排出される生成ポリエステルの温度が表 1 に示されるような温度になるよう表 1 に示す温度に保持した。また、濡壁塔内の真空吸引口及び濡壁塔内の減圧度は表 1 のように設定した。

このようにして表 1 に示す固有粘度のポリエステルが得られた。重縮合中に留出したエチレングリコール中に含有される低重合体の含有量は表 1 に示す通りであつた。

ステル排出用ギヤポンプ、6 は製品ポリエステル排出管、7, 8 及び 9 は加熱用ジャケット、10, 11 及び 12 は夫々のジャケットの加熱媒体の供給管及び排出管である。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-36776

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 63/22識別記号 庁内整理番号
6537-4J

⑭ 公告 昭和61年(1986)8月20日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステルの連続的製造法

⑯ 特 願 昭54-35394

⑰ 公 開 昭55-127430

⑱ 出 願 昭54(1979)3月26日

⑲ 昭55(1980)10月2日

⑳ 発 明 者	松 沢 勝 人	東京都世田谷区瀬田五丁目9番24号
㉑ 発 明 者	時 山 安 弘	岡崎市日名南町7番地
㉒ 発 明 者	泉 谷 利 弘	岡崎市菅生町深沢21-1
㉓ 出 願 人	三菱化成工業株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉔ 出 願 人	日本エステル株式会社	岡崎市日名北町4番地1
㉕ 代 理 人	弁理士 長谷川 一	外1名
審 査 官	佐 藤 勉	

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を溜壁塔に供給し、これを壁面上に沿って膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステル

2 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

3 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシブチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

4 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート低重合体の固有粘度が0.4以下である方法。

5 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、溜壁塔の上部及び下部における重合可能な液

状物の温度差が少なくとも3℃である方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの連続的製造法に関するものである。

詳しくはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を、攪拌機構またはこれに類する機構を装備しない、いわゆる溜壁塔を用いて連続的に重合する方法に関するものである。

エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のアルキレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルは繊維、成形品として広汎な用途を有する代表的なポリエステルである。

このようなポリエステルは通常、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換反応させてビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を得、しかる後にエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールを脱離せしめる重縮合反応によって用途に応じた固有粘度になるまで重縮合することにより製造される。テレフタル酸とエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオール以外に第三成分が用いられる場合があるが、これはポリエステルの繊維製品としての染色性、吸湿性、防炎性等の改良、成形品としての成形性、結晶性等の改良のためである。従つて、このような第三成

(2)

特公 昭 61-36776

3

4

分はポリエステル本来の性質を損わない範囲で使用することが必要であり、このためにはポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位が80モル%より少なくならない範囲で使用するが好ましい。

周知のように重縮合反応は触媒の存在下、ポリエステルの融点以上の温度で実施される。そして重縮合反応は平衡反応なので、生成するグリコール成分を速かに反応系外に除去することが重要である。この目的のため、減圧下で反応物を強力に攪拌し重縮合するのが通常である。重縮合反応は工業的には回分式、連続式のいずれでも実施されているが、特殊品の生産、小規模生産には回分式が用いられ、大規模生産には連続式が用いられる。連続式は得られるポリエステルの品質面、コスト面から極めて有利である。連続重縮合反応装置としては横型攪拌反応装置が広く世界的に用いられている。横型攪拌反応装置は回分式に用いられる縦型攪拌槽に比し気液接触面を増せるため重縮合時間が少なくて済むといわれているが、それでも所定の重合度にまで重縮合するには1~2時間要するのが普通である。しかし、重縮合反応は高温で行なわれるため副反応による異物生成が多く、このため反応時間は可能な限り短くすることが好ましい。これを解決するために攪拌機構の構造に種々の工夫がなされているが、必ずしも満足する結果は得られていない。一方、近時次のような縦型攪拌装置を用いた重縮合法が注目されている。すなわち、反応液を重力により壁面上を流下させ、反応液の表面更新を壁面に沿って摺動もしくは壁面との小さな間隙において移動する攪拌翼で行ないながら重縮合する方法である。この方法において、反応液は攪拌翼により壁面上に塗布され薄膜を形成するため、グリコール成分の脱離が速に行なわれる。その結果、所定の重合度のものを数分~30分程度の短時間の重縮合で得ることができる。しかし、この方法にも次の欠点がある。その一つは、攪拌による発熱が大でとくに壁面に近い攪拌翼先端部では局部的に温度が上昇し、製品であるポリエステルの品質に悪影響を与えることである。他の一つは、攪拌により生じた反応液飛沫が攪拌軸、反応釜の上部等に付着したまま長時間反応系にとどまり、これがポリエステルの品質に悪影響を与える異物に成長した後、製

品となるポリエステル中に落下混入することである。製品ポリエステルとして色調が良好なことは重要なことであるが、異物が含有されていないことも重要なことである、というのも、異物はフィルターが目詰りをはやめ操業性を低下させたり、延伸時の単糸切れを多発せしめるからである。また、フィルム製造時にはフィッシュアイ生成の原因となるからである。勿論、前記のような異物の混入は縦型攪拌反応装置を頻繁に洗浄することにより回避できるが、これによりこの重縮合法の利点の一つである生産性の高さを著しく犠牲にしなければならない。勿論、上記したような問題は縦型攪拌反応装置に限られるものではなく、攪拌機構を有する反応装置においては避け難い問題である。

他方、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を攪拌機構を装備しない縦型反応装置いわゆる濡壁塔に供給し、これを壁面に沿って流下させ減圧下重縮合させる方法が知られている。(米国特許第3192184号、特公昭48-17558号)このような方法においては攪拌機構がないので前記したような問題は生じないと推定される。更に、この方法は攪拌に要するエネルギーが当然のことながら不要なので、この面でも有利な方法といえる。しかしながら、この方法においては副生するグリコール成分とともに排気系へ留出する低重合体の量が比較的多いことに問題がある。低重合体の排気系への留出は原料原単位を増加させポリエステルの収率低下をもたらすのみならず、排気系の閉塞を惹起し安定な連続運転を困難にさせる。更に、グリコール成分を再使用するための蒸留等の精製工程における負荷を大きくする。

本発明者らは前記問題を解決するために鋭意研究したところ、特定の重縮合温度条件を採用しかつ濡壁塔内を減圧下にするための真空吸引を濡壁の下部より行なえばよいことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿って膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下

(3)

特公 昭 61-36776

5

6

にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステル連続的製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体（以下これらを総称して原料ポリエステルという）を主成分とする重合可能な液状物を原料として使用する。原料ポリエステルとしては具体的には例えばビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスヒドロキシブチルテレフタレートあるいはこれらの低重合体が挙げられる。本発明方法をとくに有利に実施するには、低重合体の固有粘度は0.4以下、とくに0.2以下、最適には0.15以下であることが好ましい。なお、本発明において固有粘度とは、常法に従つてフェノールと四塩化エタンとの混合溶媒（重量比1：1）にポリエステルを溶解し、20℃で測定して求めたものである。原料ポリエステルは周知の方法に従つて製造することができ、例えばテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換させ、必要に応じ公知の方法により重縮合することにより製造できる。前記成分以外に例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール；イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸等の多価カルボン酸を共重合成分として使用できるが、これらの成分は原料ポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位の含有量が80モル%より低くならないように使用することが好ましい。

前記の原料ポリエステルを主成分とする重合可能な物は、原料ポリエステルの構成成分または重合度によつても異なるが、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通250℃以上、とくに260℃以上で、ブチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通220℃以上とくに230℃以上で熔融し液状に保持される。勿論、重合可能な液状物中には周知の重縮合触媒、添加剤例えば酸化チタン等が含有されていてもよい。

本発明方法においては、前記したような原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物を、

濡壁塔に常法に従つて供給して重縮合を行なう。濡壁塔に供給された重合可能な液状物は壁面上に沿つて膜状に流下させられる。濡壁塔内は減圧下に保持されているので流下とともに重合可能な液状物の重縮合が進行する。濡壁塔の構造は特殊なものである必要はないが、濡壁塔内を減圧にするための真空吸引口が下部とくに塔底に設置されたものであることが必要である。この条件を満足する限り、蒸留、ガス吸収等の操作に使用される濡壁塔あるいは前記したポリエステルの重縮合に用いられる攪拌機構を有しない縦型反応装置等がいずれも使用できる。なお、減圧度は周知の重縮合法の場合と同様で通常200mmHg以下、とくに100mmHg以下である。

更に、本発明方法においては、壁面上に沿つて膜状に流下する重合可能な液状物の温度を、その流下とともに段階的に低下させることが必要である。重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させる方法としては、副生するグリコール成分の蒸発による温度降下を利用する方法、濡壁塔のジャケット温度を塔頂から塔底に向けて低くする方法、例えばジャケットを垂直方向に複数個に分割し、供給する加熱媒体の温度を塔底にいくに従い低くする方法等が挙げられる。このような方法において温度は通常連続的に低下する。流下する液状物の温度降下、換言すれば濡壁塔内における液状物の最高温度と最低温度の差すなわち原料ポリエステルと製品ポリエステルの温度差は普通3℃以上とくに5℃以上あれば十分である。勿論、濡壁塔の塔底における液状物すなわち製品ポリエステルの温度は製品ポリエステルの融点以上の温度、好ましくは融点より5℃高い温度から融点より30℃高い温度までの範囲にあることが必要である。なお、重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させることにより予想される反応速度の低下は本発明方法の場合ほとんどない。

以上の条件を満足する方法で重縮合を行なえば、副生するグリコール成分に同伴される低重合体を少なくすることができる。

以下、本発明方法を図面に従つて説明する。第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。まず、原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物は原料ポリエステル供給管2より分配供給部3は供給される。分配された液状

(4)

特公 昭 61-36776

7

8

物は濡壁管1の壁面上に沿って膜状に流下する。なお、図の場合、濡壁管を複数個備えた多管式濡壁塔である。濡壁塔の減圧は塔底に設置された真空吸引口4より行なわれる。図において壁面上に沿って流下する液状物の温度は3つのジャケット7、8及び9により塔底にいくに従い低下させられる。ジャケットの温度は管10、11及び12より供給され排出される加熱媒体により調整される。勿論、副生したグリコール成分は真空吸引口4より留去される。このようにして得られた製品ポリエステルはギヤポンプ5を経て排出管6より排出される。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1～2および比較例1～2

内径150mm、長さ6000mmの濡壁管を有する単管濡壁塔を用いて重縮合を行なった。なお、ジャケ*

*ツトは濡壁管の上半分と下半分とを異なつた温度で加熱できるように2段に構成されている。

この単管濡壁塔に表1に示す固有粘度の原料ポリエステル（ビスヒドロキシエチルテレフタレート）の低重合体で、三酸化アンチモンをテレフタル酸1モルに対し 2×10^{-4} モル含有する）を表1に示す温度及び20kg/hrの速度で供給し重縮合を行なった。ジャケットの上部は表1に示す温度に保持し、ジャケットの下部は排出される生成ポリエステルの温度が表1に示されるような温度になるよう表1に示す温度に保持した。また、濡壁塔内の真空吸引口及び濡壁塔内の減圧度は表1のように設定した。

このようにして表1に示す固有粘度のポリエステルが得られた。重縮合中に留出したエチレングリコール中に含有される低重合体の含有量は表1に示す通りであつた。

表

1

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
原料ポリエステルの固有粘度	0.15	0.15	0.06	0.06
原料ポリエステルの供給時の温度(℃)	290	290	280	280
上部ジャケット温度(℃)	290	290	280	280
生成ポリエステルの排出時の温度(℃)	275	275	277	288
下部ジャケット温度(℃)	276	276	280	290
生成ポリエステルの固有粘度	0.54	0.54	0.20	0.21
真空吸引口の濡壁塔内における位置	塔底	塔頂	塔底	塔底
減圧度(mmHg)	5	5	20	20
留出エチレングリコール1kg中の低重合体含有量(テレフタル酸としてのモル数)	5×10^{-3}	11×10^{-3}	20×10^{-3}	47×10^{-3}

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。図中、1は濡壁管、2は原料ポリエステル供給管、3は原料ポリエステル分配供給部、4は真空吸引口（排気口）、5は製品ポリエ

ステル排出用ギヤポンプ、6は製品ポリエステル排出管、7、8及び9は加熱用ジャケット、10、11及び12は夫々のジャケットの加熱媒体の供給管及び排出管である。

第 1 図

